

08.1

Белые нанолуминофоры на основе модифицированных ионами европия монодисперсных углеродных наноточек

© Д.А. Курдюков¹, Д.А. Еуров¹, М.К. Рабчинский¹, Д.А. Кириленко¹, М.М. Бржезинская², С.Д. Савельев¹, А.Н. Смирнов¹, В.Г. Голубев¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Berlin, Germany

E-mail: edan@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 24 января 2022 г.

Принято к публикации 24 января 2022 г.

Темплатным методом синтезированы монодисперсные углеродные наноточки, модифицированные ионами европия, обладающие фотолюминесценцией во всей видимой области спектра. Химический состав и структура полученного белого нанолуминофора исследована рентгеноспектральными и микроскопическими методами.

Ключевые слова: углеродные наноточки, нанолуминофор, европий.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.07.52289.19116

Люминофоры, состоящие из наноразмерных частиц (нанолуминофоры), вследствие квантово-размерных эффектов и функционализированной развитой поверхности обладают по сравнению с массивными люминофорами новыми свойствами, такими как слабое концентрационное тушение люминесценции, нелинейные оптические эффекты, перестраиваемый спектр излучения [1,2]. Нанолуминофоры перспективны для применения в оптоэлектронике в светодиодах белого цвета свечения и в биомедицине в качестве люминесцентных маркеров [1,2]. Нанолуминофорами являются, в частности, углеродные наноточки (carbon nanodots, CD), обладающие уникальными свойствами, такими как простота синтеза, яркая фотолюминесценция (ФЛ), фотостабильность, низкая токсичность, биосовместимость [3–5]. Как правило, ширина спектра ФЛ CD существенно меньше видимого спектрального диапазона [3–5]. Для создания белых нанолуминофоров зачастую используют смеси CD с нанолуминофорами другого состава, например содержащими ионы редкоземельных элементов, или смешивают несколько образцов CD разных цветов свечения [4,6,7].

В одной из предыдущих публикаций [8] авторами настоящей работы было показано, что субмикронные композитные частицы, представляющие собой CD, внедренные в матрицу мезопористого кремнезема ($m\text{SiO}_2$), обладают яркой широкополосной ФЛ и могут быть успешно использованы в качестве люминофора для светодиодов. Спектр УФ-светодиода с нанесенным на его поверхность слоем частиц $m\text{SiO}_2/\text{CD}$ по интенсивности и форме был близок к спектрам коммерческих светодиодов холодного белого света [8]. Целью нашего исследования была разработка подхода для получения белого нанолуминофора, представляющего собой монодисперсные CD (MCD) с более широким спектром ФЛ, включающим в себя весь видимый диапазон. Разработанный подход ос-

нован на одновременной термодеструкции в мезопорах $m\text{SiO}_2$ азотсодержащего органосилана и соли, состоящей из редкоземельного катиона (Eu^{3+}) и органического аниона, с последующим удалением темплата. Внедрение сильно электроположительного элемента вызвало изменение состава и электронной структуры наноточек, что в свою очередь приводило к модификации спектра ФЛ.

Используемые в качестве темплата для синтеза MCD:Eu монодисперсные сферические частицы $m\text{SiO}_2$ диаметром 510 ± 20 nm получены гидролизом тетраэтоксисилана в спирто-водно-аммиачной среде, содержащей поверхностно-активный структурообразующий агент [9]. Внутри частиц $m\text{SiO}_2$ имеется система плотноупакованных монодисперсных цилиндрических пор диаметром 3.1 ± 0.2 nm. Объемная доля пор составляет 50 vol.% от объема $m\text{SiO}_2$. Синтез MCD:Eu проводился посредством термического разложения прекурсоров в порах $m\text{SiO}_2$. Частицы кремнезема (1 g) однократно пропитывались спиртовым раствором прекурсоров — 0.2 g аминопропилтриэтоксисилана (APTES) и 0.05 g ацетата европия. После этого частицы высушивались при 50°C и отжигались на воздухе при 250°C в течение 5 h. Монодисперсность мезопор и одинаковый размер частиц темплата $m\text{SiO}_2$ [9] обуславливали одинаковые форму и низкий разброс по размерам [10,11] синтезируемых наноточек, а следовательно, одинаковые физические и химические свойства. Ранее было показано, что квантовый выход MCD, синтезированных в порах $m\text{SiO}_2$, достигает 14% [12]. Удаление материала темплата (аморфного SiO_2) из композитных частиц $m\text{SiO}_2/\text{MCD:Eu}$ осуществлялось травлением в растворе HF.

Спектры ФЛ (рис. 1) люминофоров до и после удаления темплата измерялись на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения использовался He–Cd-ла-

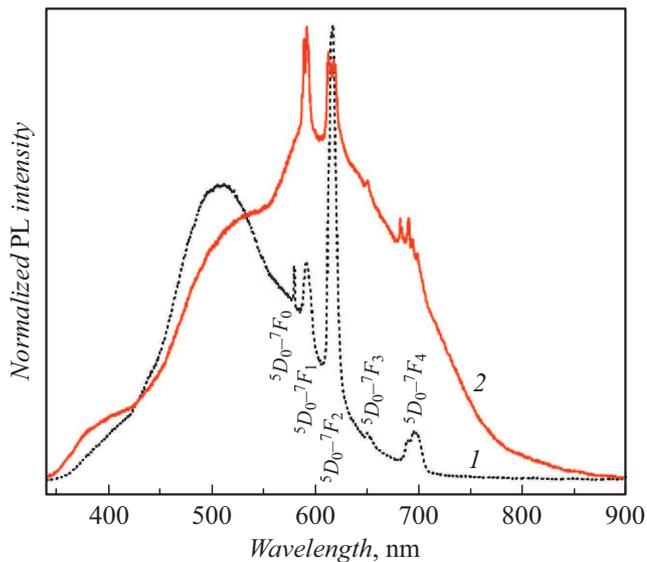


Рис. 1. Спектры ФЛ ($\lambda_{ex} = 325$ nm, $T = 300$ K) субмикронных монодисперсных сферических композитных частиц $mSiO_2/MCD:Eu$ (1) и наноточек $MCD:Eu$ после удаления материала темплата (2).

зер ($\lambda_{ex} = 325$ nm). Плотность лазерного излучения на поверхности люминофоров была $0.4\text{--}10$ kW/cm². В спектрах ФЛ композитных частиц $mSiO_2/MCD:Eu$ и наноточек $MCD:Eu$ наблюдаются широкие структурированные полосы, обусловленные излучением углеродных наноточек. Отметим, что полоса в спектре $mSiO_2/MCD:Eu$ (кривая 1 на рис. 1) совпадает со спектром ФЛ композитных частиц $mSiO_2/CD$, которые ранее наносились на поверхность УФ-светодиода [8]. В спектрах ФЛ на рис. 1 также проявляются узкие полосы, соответствующие внутрицентровым переходам в $Eu^{3+}:^5D_0-^7F_J$ ($J = 0-4$). Соотношение интенсивностей полос ФЛ ионов европия в спектрах материала до и после травления $mSiO_2$ различается благодаря тому, что в спектр ФЛ композитных частиц вносит дополнительный вклад излучение ионов Eu^{3+} , находящихся в матрице $\alpha\text{-SiO}_2$, которые удаляются вместе с материалом темплата в процессе травления. Ионы Eu^{3+} внедряются в кремнезем в результате реакции прекурсора с материалом матрицы. Различие спектров ФЛ CD (индивидуальных и диспергированных в матрице $mSiO_2$) может быть обусловлено разным окружением [13] и концентрацией наноточек, а также возможным изменением состава $MCD:Eu$ при травлении в HF.

Морфология нанолуминофора исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе Jeol JEM-2100F. Обнаружено, что при высушивании нейтрального гидрозоля $MCD:Eu$ образуются сферические субмикронные агрегаты (рис. 2, a), что, как показано ранее [11], подтверждает монодисперсность и одинаковые форму и состав частиц (в гидрозоле каждая углеродная наноточка притягивает и отталкивает одинаковым образом). На

картинах электронной микродифракции от агрегатов (рис. 2, b) присутствует кольцо, соответствующее межплоскостному расстоянию 0.35 nm, при этом ширина кольца соответствует кристаллитам с характерным размером около 3 nm [14]. При высушивании разбавленных основных гидрозолей методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) регистрируются индивидуальные $MCD:Eu$ размером $3\text{--}4$ nm (рис. 2, c).

Детальные данные о химическом составе и структуре MCD были получены методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской спектроскопии поглощения (РСП) с использованием синхротронного излучения на высоковакуумной экспериментальной станции на канале „Российско-германская лаборатория BESSY-II“ (Берлин, Германия), подробно методика описана в работах [11,15]. На рис. 3, a представлены обзорные рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры $MCD:Eu$ (кривая 1) и MCD , синтезированных из APTES [10,11] без добавления ацетата европия (кривая 2). В спектре $MCD:Eu$ наряду с основными линиями $C 1s$ (284.7 eV), $N 1s$ (400.1 eV) и $O 1s$ (532.5 eV) появляются особенности, обусловленные наличием европия. В частности, возникают основные линии $Eu 4p_{3/2}$ при 267.1 eV, дублет $Eu 4d$ с энергиями связи 143.0 и 136.9 eV, а также линия $Eu 5s$ вблизи 29.1 eV, которая накладывается на основную линию $O 2s$ с близким значением энергии связи [16]. Результаты количественного анализа РФЭ-спектра демонстрируют, что концентрация введенного Eu составляет ~ 1.2 at.%. В то же время концентрации C , N и O составляют 73.6 , 6.0 и 19.2 at.% соответственно. Сравнение данных величин с соответствующими значениями для немодифицированных MCD (80.7 , 10.2 и 9.1 at.%) показывает, что процесс модификации наноточек ионами европия сопровождается существенным, более чем двукратным, ростом концентрации O и одновременным почти двукратным снижением концентрации N . По-видимому, в процессе синтеза наноточек фрагменты соединений или ионы Eu^{3+} локализируются вблизи дефектных областей углеродной матрицы MCD , препятствуя образованию пиррольных и пиридиновых циклов.

Состав азот- и кислородсодержащих групп в наноточках определен по спектрам рентгеновского поглощения (РП) (рис. 3, b, c). Деконволюция основных $N 1s$ и $C 1s$ РФЭ-спектров, также позволяющая выявить состав функциональных групп [17], не проводилась, так как форма спектральных линий искажена вследствие зарядки образцов во время измерения. На присутствие азотных гетероциклических соединений как в $MCD:Eu$, так и в MCD указывает наличие в спектрах K -края поглощения N (рис. 3, b) высокоинтенсивных π^* -резонансов вблизи 398.9 и 399.8 eV. Данные спектральные особенности отвечают резонансным переходам основных $1s$ -электронов на π^* -орбитали в атомах N в пиридиновых и пиррольных гетероциклах соответственно [18,19]. В обоих РП-спектрах также присутствует π^* -резонанс электронных переходов в третичных аминах

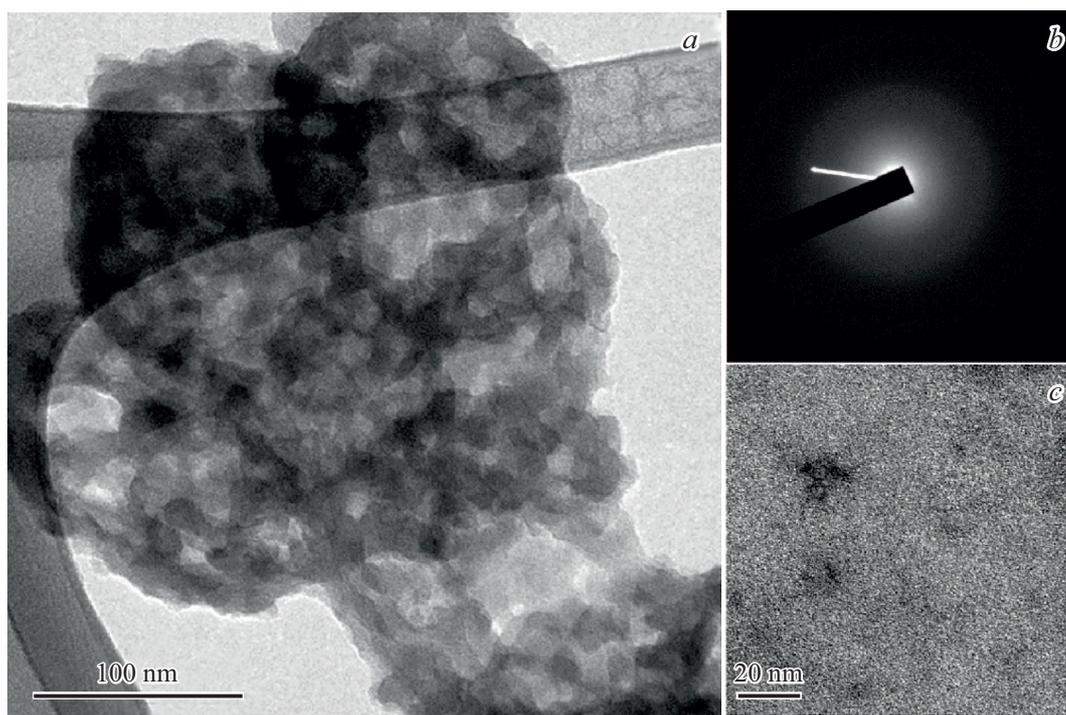


Рис. 2. ПЭМ-изображение (a) и микродифракция (b) агрегатов MCD:Eu. c — ПЭМ-изображение индивидуальных MCD:Eu.

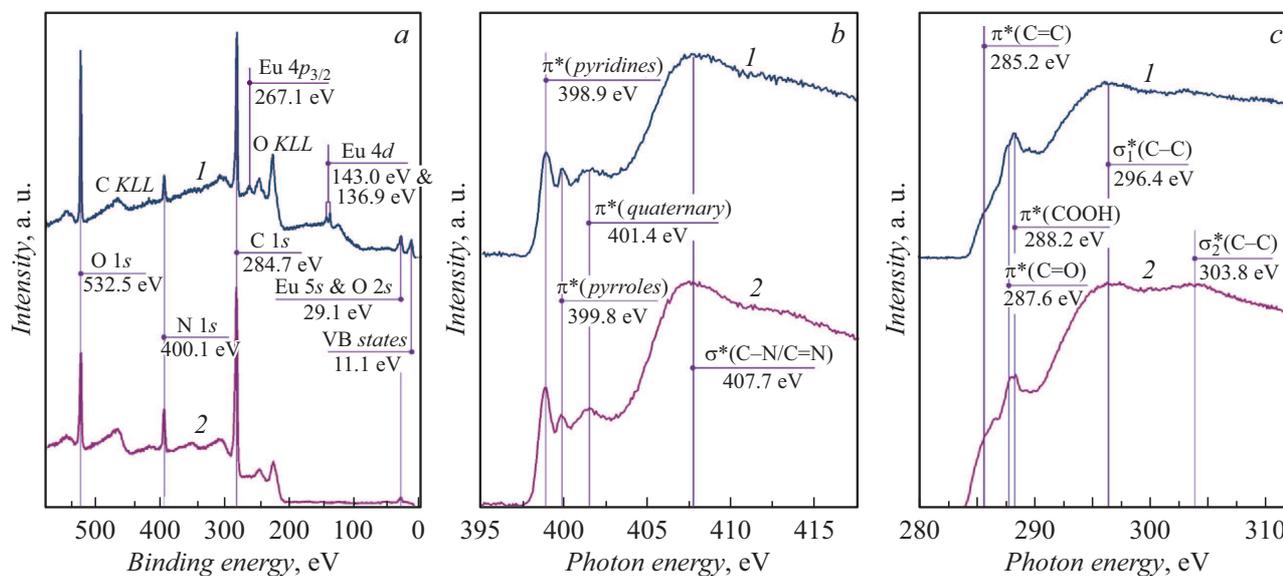


Рис. 3. Обзорный РФЭ-спектр (a), рентгеновский спектр K-края поглощения азота (b) и рентгеновский спектр K-края поглощения углерода (c). 1 — MCD:Eu, 2 — MCD.

(замещающем азоте) вблизи 401.4 eV и σ^* -резонанс переходов в связях C – N/C = N во всех состояниях N вблизи 407.7 eV [20]. Отметим, что, несмотря на снижение концентрации N в MCD:Eu, относительное содержание азота в различных состояниях не изменяется по сравнению с MCD, на что указывает сохранение относительной интенсивности всех рассмотренных π^* -резонансов в обоих РП-спектрах.

Более подробная информация о составе кислородсодержащих групп, а также о степени кристаллизации углерода была получена на основе анализа РСП вблизи K-края углерода (рис. 3, c). В спектрах как MCD, так и MCD:Eu отсутствует выраженный π^* -резонанс вблизи 285.2 eV ($\pi^*(C=C)$), соответствующий переходам остовных C 1s-электронов на делокализованные π^* -орбитали и обусловленный наличием в материале

участков бездефектной графеновой решетки размером более 1–2 nm [11,18]. Поэтому углеродная матрица в обоих образцах представляет собой преимущественно аморфный углерод с малым содержанием субнанометровых участков sp^2 -гибридизованного углерода. При этом в MCD:Eu таких участков меньше, на что указывает снижение интенсивности поглощения в области $\pi^*(C=C)$ -резонанса, а также $\sigma_2^*(C-C)$ -резонанса, соответствующего переходам C 1s-электронов на локализованные σ^* -орбитали. Это в свою очередь сопровождается ростом относительной концентрации карбоксильных групп (R-COOH) по сравнению с концентрацией карбониллов (C=O), как видно из перераспределения относительных интенсивностей соответствующих резонансов $\pi^*(COOH)$ и $\pi^*(C=O)$ вблизи 288.2 и 287.6 eV [21]. Данные изменения в структуре MCD после модификации Eu совместно с изменением концентраций N- и O-содержащих групп указывают на то, что при синтезе MCD:Eu катионы или фрагменты кислородсодержащих соединений Eu^{3+} встраиваются в структуру MCD в области дефектов углеродной матрицы, образуя химические связи с ее краевыми функциональными группами. Изменение состава самих наноточек и их функциональных групп при модификации европием (рис. 3), по-видимому, является причиной наблюдаемой в спектре MCD:Eu широкополосной люминесценции (кривая 2 на рис. 1), поскольку увеличение количества кислорода в поверхностных группах приводит к длинноволновому сдвигу ФЛ [22,23].

Таким образом, в работе темплатным методом синтезированы модифицированные европием монодисперсные углеродные наноточки со средним размером 3.5 nm, обладающие яркой фотолюминесценцией в диапазоне 350–850 nm. В качестве темплата использованы монодисперсные сферические частицы мезопористого кремнезема. Методами РФЭС и РСП обнаружено увеличение концентрации кислорода в 2 раза и двукратное снижение концентрации азота в MCD:Eu по сравнению с соответствующими значениями для немодифицированных наноточек, что, по-видимому, обуславливает уширение и длинноволновый сдвиг спектра ФЛ. Продемонстрированный подход применим для синтеза MCD, модифицированных различными ионами редкоземельных элементов, а также ионами d-элементов. Синтезированный нанолуминофор MCD:Eu имеет перспективы для использования в медицине и оптоэлектронике.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Федерального центра коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург).

М.К. Рабчинский благодарит Берлинский центр материалов и энергии им. Гельмгольца и Российско-Германскую лабораторию синхротрона BESSY за предо-

ставленную возможность проведения и поддержку РФЭС- и РСП-измерений.

Авторы благодарят Д.А. Смирнова за помощь в проведении РФЭС- и РСП-измерений.

Финансирование работы

Работа финансировалась за счет средств госбюджета по госзаданию 0040-2019-0012.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Chander, Mater. Sci. Eng. R, **49**, 113 (2005). DOI: 10.1016/j.mser.2005.06.001
- [2] M. Cesaria, B. Di Bartolo, Nanomaterials, **9**, 1048 (2019). DOI: 10.3390/nano9071048
- [3] S.N. Baker, G.A. Baker, Angew. Chem. Int. Ed., **49**, 6726 (2010). DOI: 10.1002/anie.200906623
- [4] B. Zhao, Z. Tan, Adv. Sci., **8**, 2001977 (2021). DOI: 10.1002/advs.202001977
- [5] Z. Hallaji, Z. Bagheri, S.O. Kalji, E. Ermis, B. Ranjbar, FlatChem, **29**, 100271 (2021). DOI: 10.1016/j.flatc.2021.100271
- [6] H.X. Kang, J.X. Zheng, X.G. Liu, Y.Z. Yang, New Carbon Mater., **36**, 649 (2021). DOI: 10.1016/S1872-5805(21)60083-5
- [7] Y. Chen, Y. Liu, M.T. Zheng, H. Zhang, J. Zhuang, B. Lei, Nanoscale, **7**, 20142 (2015). DOI: 10.1039/C5NR05637C
- [8] D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, D.A. Kirilenko, M.V. Tomkovich, V.G. Golubev, Nanotechnology, **32**, 215604 (2021). DOI: 10.1088/1361-6528/abe66e
- [9] E.Yu. Trofimova, D.A. Kurdyukov, S.A. Yakovlev, D.A. Kirilenko, Yu.A. Kukushkina, A.V. Nashchekin, A.A. Sitnikova, M.A. Yagovkina, V.G. Golubev, Nanotechnology, **24**, 155601 (2013). DOI: 10.1088/0957-4484/24/15/155601
- [10] Д.А. Курдюков, Д.А. Еуров, Е.Ю. Стовпяга, Д.А. Кириленко, С.В. Коныхин, А.В. Швидченко, В.Г. Голубев, ФТТ, **58** (12), 2454 (2016). DOI: 10.21883/ftt.2016.12.43872.186 [D.A. Kurdyukov, D.A. Eurov, E.Yu. Stovpiaga, D.A. Kirilenko, S.V. Konyakhin, A.V. Shvidchenko, V.G. Golubev, Phys. Solid State, **58** (12), 2545 (2016). DOI: 10.1134/S1063783416120167].
- [11] D.A. Kurdyukov, D.A. Eurov, M.K. Rabchinskii, A.V. Shvidchenko, M.V. Baidakova, D.A. Kirilenko, S.V. Koniakhin, V.V. Shnitov, V.V. Sokolov, P.N. Brunkov, A.T. Dideikin, Y.M. Sgibnev, L.Yu. Mironov, D.A. Smirnov, A.Ya. Vul', V.G. Golubev, Nanoscale, **10**, 13223 (2018). DOI: 10.1039/c8nr01900b
- [12] M. Rabchinskii, L. Mironov, Y. Sgibnev, I. Kolesnikov, D.A. Kurdyukov, D.A. Eurov, D.A. Kirilenko, A.V. Shvidchenko, D. Stolyarova, D. Smirnov, V.G. Golubev, Nanotechnology, **30**, 475601 (2019). DOI: 10.1088/1361-6528/ab3cdf
- [13] D.K. Nelson, B.S. Razbirin, A.N. Starukhin, D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, E.Yu. Stovpiaga, V.G. Golubev, Opt. Mater., **59**, 28 (2016). DOI: 10.1016/j.optmat.2016.03.051

- [14] P.B. Hirsh, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan, *Electron microscopy of thin crystals* (Butterworths, London, 1965).
- [15] S.L. Molodtsov, S.I. Fedoseenko, D.V. Vyalikh, I.E. Iossifov, R. Follath, S.A. Gorovikov, M.M. Brzhezinskaya, Y.S. Dedkov, R. Püttner, J.-S. Schmidt, V.K. Adamchuk, W. Gudat, G. Kaindl, *Appl. Phys. A*, **94**, 501 (2009). DOI: 10.1007/s00339-008-4916-1
- [16] J. Ryu, E. Lee, K. Lee, J. Jang, *J. Mater. Chem. B*, **3**, 4865 (2015). DOI: 10.1039/C5TB00585J
- [17] X. Yu, H. Hantsche, *Fresen. J. Anal. Chem.*, **346**, 233 (1993). DOI: 10.1007/BF00321421
- [18] B.J. Schultz, R.V. Dennis, J.P. Aldinger, C. Jaye, X. Wang, D.A. Fischer, A.N. Cartwright, S. Banerjee, *RSC Adv.*, **4**, 634 (2014). DOI: 10.1039/C3RA45591B
- [19] M.K. Rabchinskii, S.A. Ryzhkov, M.V. Gudkov, M.V. Baidakova, S.D. Saveliev, S.I. Pavlov, V.V. Shnitov, D.A. Kirilenko, D.Yu. Stolyarova, A.M. Lebedev, R.G. Chumakov, M. Brzhezinskaya, K.A. Shiyanova, S.V. Pavlov, V.A. Kislenko, S.A. Kislenko, A. Makarova, V.P. Melnikov, P.N. Brunkov, *2D Materials*, **7**, 045001 (2020). DOI: 10.1088/2053-1583/ab9695
- [20] A. Sliwak, B. Grzyb, N. Diez, G. Gryglewicz, *Appl. Surf. Sci.*, **399**, 265 (2017). DOI: 0.1016/j.apsusc.2016.12.060
- [21] M.K. Rabchinskii, A.S. Varezchnikov, V.V. Sysoev, M.A. Solomatin, S.A. Ryzhkov, M.V. Baidakova, D.Yu. Stolyarova, V.V. Shnitov, S.S. Pavlov, D.A. Kirilenko, A.V. Shvidchenko, E.Yu. Lobanova, M.V. Gudkov, D.A. Smirnov, V.A. Kislenko, S.V. Pavlov, S.A. Kislenko, N.S. Struchkov, I.I. Bobrinetskiy, A.V. Emelianov, P. Liang, Z. Liu, P.N. Brunkov, *Carbon*, **172**, 236 (2021). DOI: 10.1016/j.carbon.2020.09.087
- [22] C.M. Carbonaro, R. Corpino, M. Salis, F. Mocci, S.V. Thakkar, C. Olla, P.C. Ricci, *J. Carbon Res.*, **5**, 60 (2019). DOI: 10.3390/c5040060
- [23] H. Ding, X.H. Li, X.B. Chen, J.S. Wei, X.B. Li, H.M. Xiong, *J. Appl. Phys.*, **127**, 231101 (2020). DOI: 10.1063/1.5143819